

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-218048
(43)Date of publication of application : 27.08.1996

(51)Int.CI. C09J133/08
C09J 7/02
C09J 7/02
G02B 1/10
G02B 5/30

(21)Application number : 07-053574 (71)Applicant : NIPPON SYNTHETIC CHEM IND CO LTD:THE
(22)Date of filing : 16.02.1995 (72)Inventor : SHIMIZU TOSHIHIRO
KATO KUNIYASU
MATSUMURA YOSHIKAZU

(54) ADHESIVE COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an adhesive composition slight in the change over time of both cohesive force and adhesive force even at elevated temperatures (and elevated humidities), also excellent in curved surface adhesive force, and suitable for bonding of optical films, by incorporating a curing agent in an acrylic resin copolymerized with divinylbenzene.

CONSTITUTION: This adhesive composition is obtained by incorporating (A) 100 pts.wt. of an acrylic resin prepared by copolymerization of (i) 100 pts.wt. of an acrylic monomer with (ii) 0.001–20 pts.wt. of divinylbenzene with (B) 0.01–10 pts.wt. of a curing agent (pref. tolylene diisocyanate adduct of trimethylolpropane) and, pref. furthermore, (C) a curing auxiliary consisting of a polyol-based compound and/or melamine-based compound.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-218048

(43)公開日 平成8年(1996)8月27日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 J 133/08	J D C		C 0 9 J 133/08	J D C
7/02	J J W		7/02	J J W
	J L E			J L E
G 0 2 B 1/10 5/30			G 0 2 B 5/30 1/10	Z
				審査請求 未請求 請求項の数 7 F D (全 10 頁)

(21)出願番号 特願平7-53574

(22)出願日 平成7年(1995)2月16日

(71)出願人 000004101

日本合成化学工業株式会社

大阪府大阪市北区野崎町9番6号

(72)発明者 清水 俊宏

茨木市室山2丁目13番1号 日本合成化学
工業株式会社中央研究所内

(72)発明者 加藤 邦泰

茨木市室山2丁目13番1号 日本合成化学
工業株式会社中央研究所内

(72)発明者 松村 美和

茨木市室山2丁目13番1号 日本合成化学
工業株式会社中央研究所内

(54)【発明の名称】 粘着剤組成物

(57)【要約】

【目的】 高温下又は高温高湿下でも凝集力及び接着力の経時変化が小さく、かつ、曲面接着力にも優れた粘着剤組成物であり、更に光学フィルムと基材との接着に適した粘着剤組成物を提供すること。

【構成】 ジビニルベンゼンとアクリル系モノマーを共重合してなるアクリル系樹脂に、硬化剤、好ましくは更に硬化助剤としてポリオール系化合物又は／及びメラミン系化合物を配合させてなる粘着剤組成物。

(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ジビニルベンゼンとアクリル系モノマーを共重合してなるアクリル系樹脂に、硬化剤を配合させてなることを特徴とする粘着剤組成物。

【請求項2】 ジビニルベンゼンの添加量がアクリル系モノマー100重量部に対して、0.001～20重量部であることを特徴とする請求項1記載の粘着剤組成物。

【請求項3】 硬化剤の添加量がアクリル系樹脂100重量部に対して、0.01～10重量部であることを特徴とする請求項1又は2記載の粘着剤組成物。

【請求項4】 更に、硬化助剤としてポリオール系化合物及び／又はメラミン系化合物を配合させてなることを特徴とする請求項1、2又は3記載の粘着剤組成物。

【請求項5】 基材に塗工した後、電子線照射されてなることを特徴とする請求項1～4いずれか記載の粘着剤組成物。

【請求項6】 基材と光学フィルムの接着に用いることを特徴とする請求項1～5いずれか記載の粘着剤組成物。

【請求項7】 光学フィルムが偏光フィルム、位相差フィルム及び橢円偏光フィルムのいずれかであることを特徴とする請求項6記載の粘着剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、高温下又は高温高湿下においても凝集力及び接着力の経時変化が小さく、かつ、曲面接着力にも優れた新規な粘着剤組成物に関するものであり、特に光学フィルムと基材との接着に適した粘着剤組成物に関するものである。

【0002】

【従来技術】 一般に、従来より用いられている粘着剤組成物あるいは粘着テープ、粘着シート等のその応用物品は常温において指圧程度の圧力で種々の適用体面に接着可能であるために、種々の用途に用いられている。しかし、該組成物あるいはその応用物品は、被着体面に接着後、高温又は高温高湿の条件下に曝されると、被着体面から剥離するといった欠点が生じ、その用途にも制約を受けているのが実状である。

【0003】 そこでこれらを解決するために、高温、高湿又は水中等の条件下でも使用可能な接着性を発揮する粘着剤組成物として、例えば、アクリル系重合体にビニルシラン、エポキシシラン、メタクリルシランから選ばれた少なくとも1種が配合された感圧性接着剤組成物（特公昭62-30233号公報）、エポキシ基と反応

可能な水酸基を有するアクリル系樹脂にエポキシ基含有シラン化合物を配合した粘着剤組成物（特開昭61-7369号公報）、イソシアネート基と反応可能なエチレン性不飽和モノマーと共に重合してなるアクリル系樹脂にイソシアネート基含有有機ケイ素化合物を配合した粘着

剤組成物（特開平1-158087号公報）等が提案されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、特公昭62-30233号公報開示の技術では、アクリル系重合体とシラン系化合物との結合力が弱いために接着力の向上は少なく、又、凝集力等の経時的变化の小さい粘着剤組成物を得るという点ではまだ満足のいくものではない。又、特開昭61-7369号公報開示の技術においては、グリシジル基と水酸基含有アクリル系樹脂との反応が遅く、常温では硬化し難いのが欠点であり、仮に硬化を促進させるために塩基性触媒を使用すると耐水性及び耐湿性が極端に低下してしまう。

【0005】 更に、特開平1-158087号公報開示技術においては、上記の常温硬化性が改善され、経時的にも耐水性、耐湿性の低下しない粘着剤組成物が得られているものの、より接着力が要求される曲面の被着体、例えば、被着体として曲面が選ばれるラベル用途や光学用途（光学フィルムとガラス基材の接着用途）におけるフィルム型液晶あるいは曲面を有する液晶表示体等の曲面部分への粘着性能については、上記公報も含めて、何ら考慮されておらず、延いては該粘着剤組成物の使用用途にも制約を受けることになる。この点について本発明者等が詳細に検討した結果、粘着剤用途の多様化を考えると、上記技術、即ち、各基材に塗工する直前にアクリル系粘着剤に各成分を配合するといった技術のみでは充分な粘着性は得られず、充分といえるほど満足した粘着剤組成物を得るにはまだ改良の余地が残されている。

【0006】 そこで上述の背景に基づき、高温下又は高温高湿下においても凝集力及び接着力の経時変化が小さく、かつ、被着体として曲面が選ばれるラベル用途や曲面を有するフィルム型液晶あるいは液晶表示体等の曲面の被着体への接着力（曲面接着力）にも優れた粘着剤組成物の開発が望まれている。特に、偏光板、位相差板、橢円偏光板等の光学用途においてはその適用頻度も高く、かかる粘着剤組成物が大いに活用され得る状況にある。

【0007】

【課題を解決するための手段】 しかるに、本発明者等はかかる課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、ジビニルベンゼンとアクリル系モノマーを共重合してなるアクリル系樹脂に、硬化剤を配合させてなる粘着剤組成物が、上記課題を解決することを見だし本発明を完成了。

【0008】 本発明の最大の特徴は、ジビニルベンゼンとアクリル系モノマーを共重合させる点にあり、得られるアクリル系樹脂に硬化剤を配合したとき、高温又は高湿高湿下でも経時変化の小さい非常に優れた凝集力、接着力あるいは曲面接着力を顕著に示すものである。

(3)

3

【0009】更に、本発明では、硬化剤の他に、硬化助剤としてポリオール系化合物又は/及びメラミン系化合物をも併用し、配合したとき、及び/又は、該粘着剤を基材に塗工した後フィルム等に貼合後電子線照射したとき、特に優れた本発明の効果を示す。又、本発明の粘着剤組成物は、偏光フィルム、位相差フィルム等の光学用途においてガラス基材との接着に用いることにより、耐久性に優れ、光学特性変化の小さい光学積層体を提供することができる。

【0010】以下、本発明について具体的に説明する。本発明で用いるアクリル系モノマーとしては、ガラス転移温度の低く柔らかい主モノマー成分やガラス転移温度の高く硬いコモノマー成分、更に少量の官能基含有モノマー成分が挙げられる。

【0011】前記の主モノマー成分としては、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸シクロヘキシル等のアルキル基の炭素数2~12程度のアクリル酸アルキルエステルやメタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸シクロヘキシル等のアルキル基の炭素数4~12程度のメタクリル酸アルキルエステル等が挙げられ、前記のコモノマー成分としては、アクリル酸メチルやメタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル等のアルキル基の炭素数1~3のメタクリル酸アルキルエステル、酢酸ビニル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、ステレン等が挙げられる。又、アルキル基が芳香環基、複素環基、ハロゲン原子等で置換されているアクリル酸アルキルエステルやメタクリル酸アルキルエステル等、一般にアクリル系樹脂の合成に用いられるモノマーを、本発明の粘着剤アクリル系樹脂の合成にも用いることができる。

【0012】前記官能基含有モノマー成分としては、例えばカルボキシル基含有モノマーとして、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸等のモノカルボン酸、マレイイン酸、フマール酸、シトラコン酸、グルタコン酸、イタコン酸等の多価カルボン酸、及びこれらの無水物等があり、その他、ヒドロキシル基含有モノマーとして、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート等やN-メチロールアクリルアミド、アリルアルコール等がある。

【0013】又、3級アミノ基含有モノマーとしては、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノブ

(4)

4

ロピル(メタ)アクリルアミド等があり、アミド基、N-置換アミド基含有モノマーとしては、(メタ)アクリルアミド、N-メチル(メタ)アクリルアミド、N-エチル(メタ)アクリルアミド、N-エトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-ブロポキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-ブロトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-tert-ブチルアクリルアミド、N-オクチルアクリルアミド、ジアセトニアクリルアミド等がある。ニトリル基含有モノマーとしては、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、クロトノニトリル、スマロニトリル等がある。その他、リン酸系のアクリレート等も挙げられる。

【0014】かかる官能基含有モノマー成分のうちで、特にカルボキシル基含有モノマーの使用が好ましい。かかる主モノマー成分の含有量は、他に含有させるコモノマー成分や官能基含有モノマー成分の種類や含有量により一概には規定できないが、一般的には上記主モノマーを50重量%以上含有させることが好ましい。

【0015】又、官能基含有モノマー成分の含有量は0.001~50重量%、好ましくは0.001~25重量%、更に好ましくは0.01~25重量%であることが望まれ、このとき本発明の効果を顕著に示す。かかるアクリル系モノマー、即ち主モノマー、コモノマー、及び官能基含有モノマーは当業者周知の方法により有機溶剤中でラジカル共重合されるわけであるが、本発明においては、ジビニルベンゼンも含めて共重合させることが必要である。

【0016】本発明で使用するジビニルベンゼンの添加量は、アクリル系モノマー100重量部に対して0.001~20重量部、好ましくは0.003~10重量部、更に好ましくは0.005~5重量部であることが望まれる。かかる添加量が0.001重量部未満では添加の効果が認められず、一方20重量部を越えると重合中にゲル化し、本発明の優れた接着力や凝集力は得られない。

【0017】又、前記ラジカル共重合に用いられる有機溶剤としては、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類、n-ブロピルアルコール、iso-ブロピルアルコール等の脂肪族アルコール類、メチルエチルケトン、アセトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサン等のケトン類等が挙げられる。前記ラジカル共重合に使用する重合触媒としては、通常のラジカル重合触媒であるアゾビスイソブチロニトリル、ベンゾイルパーオキサイド、ジ-tert-ブチルパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド等が具体例として挙げられる。

【0018】本発明では、上述したようにジビニルベンゼンとアクリル系モノマーを共重合してなるアクリル系樹脂に、硬化剤、好ましくは更に硬化助剤が配合される。又、必要に応じてジビニルベンゼンを該アクリル系

(4)

5

樹脂に更に配合させてもよい。該硬化剤としては、特に制限されることはないがイソシアネート系化合物、エポキシ系化合物、アルデヒド系化合物、アミン系化合物、金属塩、金属アルコキシド、金属キレート化合物、アンモニウム塩及びヒドラジン化合物等が例示される。

【0019】硬化剤のうちイソシアネート系化合物としては、トリレンジイソシアネート、水素化トリレンジイソシアネート、トリメチロールプロパンのトリレンジイソシアネートアダクト、トリメチロールプロパンのキシリレンジイソシアネートアダクト、トリフェニルメタントリイソシアネート、メチレンビス(4-フェニルメタン)トリイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等、及びこれらのケトオキシムブロック物又はフェノールブロック物、あるいはイソシアヌレート等が挙げられる。

【0020】エポキシ系化合物としては、ビスフェノールA・エピクロルヒドリン型のエポキシ樹脂、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリンジ又はトリグリシジルエーテル、1, 6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ジグリシジルアニリン、ジグリシジルアミン、N, N, N', N' -テトラグリシジルm-キシレンジアミン、1, 3-ビス(N, N' -ジグリシジルアミノメチル)シクロヘキサン等が挙げられる。

【0021】アルデヒド系化合物としては、グリオキザール、マロンジアルデヒド、スクシンジアルデヒド、マレインジアルデヒド、グルタルジアルデヒド、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド等が挙げられる。アミン化合物としては、ヘキサメチレンジアミン、トリエチルジアミン、ポリエチレンイミン、ヘキサメチレンテトラミン、ジエチレントリアミン、トリエチルテトラミン、イソフォロンジアミン、アミノ樹脂、メラミン樹脂等が挙げられる。

【0022】金属塩としては、アルミニウム、鉄、銅、亜鉛、スズ、チタン、ニッケル、アンチモン、マグネシウム、バナジウム、クロム、ジルコニウム等の多価金属の塩化物、臭化物、硝酸塩、硫酸塩、酢酸塩等の塩、例えば塩化第二銅、塩化アルミニウム、塩化第二鉄、塩化第二スズ、塩化亜鉛、塩化ニッケル、塩化マグネシウム、硫酸アルミニウム、酢酸銅、酢酸クロム等が挙げられる。金属アルコキシドとしては、テトラエチルチタネット、テトラエチルジルコネート、アルミニウムイソブロピオネート等が挙げられる。

【0023】金属キレート化合物としては、アルミニウム、鉄、銅、亜鉛、スズ、チタン、ニッケル、アンチモン、マグネシウム、バナジウム、クロム、ジルコニウム

(4)

6

等の多価金属のアセチルアセトンやアセト酢酸エステル配位化合物等が挙げられる。アンモニウム塩としては、塩化アンモニウム、硫酸アンモニウム、酢酸アンモニウム、プロピオン酸アンモニウム等が挙げられる。ヒドラジン化合物としては、ヒドラジン、ヒドラジンヒドロート、及びそれらの塩基塩、硫酸塩、リン酸塩等の無機塩類、ギ酸、シュウ酸等の有機酸塩類が挙げられる。

【0024】上記硬化剤のなかでも、特にイソシアネート系化合物が本発明の効果を顕著に示し、そのなかでも特に好ましいものはトリメチロールプロパンのトリレンジイソシアネートアダクトである。

【0025】かかる硬化剤の添加量は、アクリル系樹脂100重量部に対して0.01~10重量部、好ましくは0.1~7重量部、更に好ましくは0.3~5重量部である。かかる添加量が0.01重量部未満では、硬化が充分になされず、高温の条件下では不良となり、一方、10重量部を越えると硬化が促進され過ぎて接着力が低下し好ましくない。

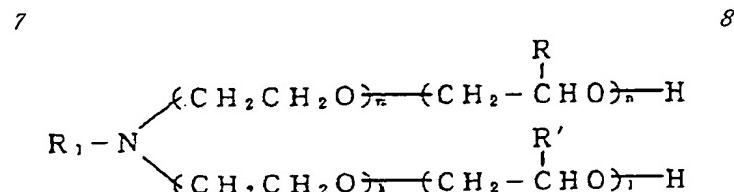
【0026】又、本発明においては、硬化剤の他に、更に硬化助剤としてポリオール系化合物やメラミン系化合物を一種又は二種以上配合することが好ましい。かかる配合量については、アクリル系樹脂100重量部に対して、ポリオール系化合物の場合で0.001~50重量部、好ましくは0.01~30重量部、メラミン系化合物の場合で0.001~10重量部、好ましくは0.01~0.5重量部であることが好ましく、本発明の効果が顕著に発揮できる。

【0027】該ポリオール系化合物としては、特に制限されることなくポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、水酸基含有ポリブタジエンポリオール、アクリルポリオール、ヒマシ油の誘導体、トール油誘導体等の窒素を含有しないポリオールが挙げられ、その中でも好適には、トリメチロールプロパン、1, 4-ブタンジオール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、3-メチルペンタン-1, 3, 5-トリオール等が挙げられるが、好ましくは下記の化1及び化3に示されるような窒素を含有したポリオール系化合物が挙げられ、具体的には、化1としてトリエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、ポリオキシエチレンステアリルアミン、ポリオキシエチレンラウリルアミン、好ましくはメチルジエタノールアミン、ポリオキシエチレンステアリルアミンが挙げられ、化3としてはN, N, N', N' -テトラキス(2-ヒドロキシプロピル)エチレンジアミン、アデカクオドロール(旭電化工業(株))が挙げられる。

【0028】

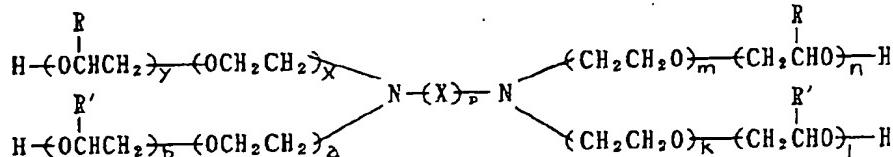
【化1】

(5)



ここで、R、R' はアルキル基で、R₁は水素、アルキル基、アシリル基、フェニル基、あるいは下記の化2のいずれかで、m、n、k、l は0以上の整数（但し、mとn、kとlとはいずれも同時に0にはならない。）である。

【化2】

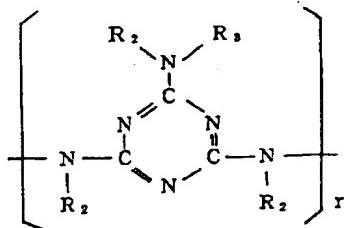


ここで、R、R' はアルキル基で、Xはアルキレン基又はフェニレン基で、a、b、m、n、k、l、x、yは0以上の整数（但し、aとb、mとn、kとl、xとyとはいずれも同時に0にはならない。）で、pは1以上の整数である。

【0030】又、該メラミン系化合物としては特に制限されないが下記の化4で示される化合物が好ましく、具体的にはR₂が水素（9重量%）、-CH₂OH（31重量%）、-CH₂OBu（60重量%）からなるスーパーベッカミンJ-820-60（大日本インキ化学工業）が挙げられる。

【0031】

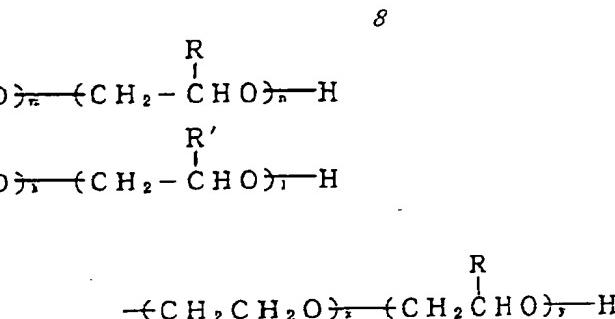
【化4】



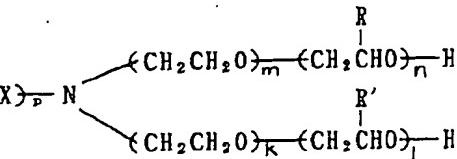
ここで、R₂は水素又は-CH₂-O-R₂'（但し、R₂'は水素、アルキル基）で、R₃はR₂又は縮合により生成する結合で、rは1以上の整数である。

【0032】本発明では、上記粘着剤組成物、即ちジビニルベンゼンとアクリル系モノマーを共重合してなるアクリル系樹脂に、硬化剤を配合した粘着剤組成物、あるいは更に硬化助剤をも配合した粘着剤組成物を、基材等に塗工した後、フィルム等に貼合後、電子線照射することにより、より優れた凝集力、接着力及び曲面接着力を示す。電子線照射については、0.1Mrad～10Mradの照射量を照射することが好ましい。

【0033】本発明では、更に必要に応じて、特に基材



10 【0029】
【化3】



がガラス基板であるような場合には上記の如く得られたアクリル系樹脂粘着剤に、0.0001～10重量%、好ましくは0.0005～7重量%、更に好ましくは0.001～5重量%程度の従来公知の官能基含有シラン系化合物、例えばエポキシ系シラン、アクリル系シラン、メルカプト系シラン、水酸基系シラン等を配合することが好ましい。

【0034】又、ジビニルベンゼンとアクリル系モノマーを共重合したアクリル系樹脂、硬化剤、更には硬化助剤、又必要に応じてジビニルベンゼン、シラン系化合物の配合方法については、特に制限はなく一括仕込みや、30 予め任意に複数を混合して、残る成分を後から混合してもよい。

【0035】かくして得られた本発明の粘着剤組成物は、高温下又は高温高湿下においても凝集力及び接着力の経時変化が小さく、かつ、本発明特有の曲面接着力にも優れた効果を示す粘着剤組成物である。かかる粘着剤組成物の使用については、トルエン、酢酸エチル、メチルエチルケトン、アセトン等の有機溶剤に溶解したものに基材又は剥離フィルム等のフィルムに塗布した後、30～170℃、好ましくは40～150℃の乾燥温度で乾燥して硬化され、その粘着特性が得られる。更に、より優れた粘着特性を得るために、前記の如く塗工後、フィルム等に貼合した後、電子線照射することが好ましい。

【0036】そして、該粘着剤組成物は、粘着テープ、粘着シート等の各種粘着用途として有効に用いられ、更に各種基材に貼り合わされる。基材は特に限定されないが、ステンレス板、アルミニウム板、鋼板、銅板等をはじめとするあらゆる材質の金属板、ポリエチレン板、ポリプロピレン板、メラミン板、フェノール板等の合成樹脂化粧板、合板、単板、ガラス板等のいわゆる板状物の

(6)

9

他、棒状物、陶器や各種成形物の表面に貼り合わすことができる。

【0037】又、本発明の粘着剤組成物は、基材、特にガラス基材と光学フィルムとの接着において非常に優れた効果を示す。即ち、該粘着剤組成物を用いることにより、高温、高温高湿環境下での使用において、粘着剤層の発泡や剥離等の外観欠点が発生せず、耐熱性、耐湿熱性に優れ、更に光学特性についても優れた光学積層体を得ることができる。

【0038】本発明に用いる光学フィルムとしては、光学特性を有するフィルムであれば特に限定されないが、偏光フィルム、位相差フィルム、楕円偏光フィルム等の使用が好ましく、これらの光学フィルムとガラス基板の接着に本発明の粘着剤組成物を用いることにより、耐熱性、耐湿熱性及び光学特性に優れた光学フィルム／ガラス基板の光学積層体が得られるのである。尚、本発明では、主として偏光フィルム、位相差フィルム、楕円偏光フィルム等の光学フィルムには保護層を設けるが、特に断りのない限り、ここでは保護層の有無にかかわらず光学フィルムと称する。

【0039】以下、光学積層体について詳述する。本発明では、例えば、主としてポリビニルアルコール系偏光フィルムを基材とし、これに必要に応じ保護層を設けた偏光板、あるいはポリビニルアルコール系やポリカーボネート系の位相差フィルムを基材とし、これに必要に応じ保護層を設けた位相差板、更には偏光フィルムと位相差フィルムを組み合わせた楕円偏光板等に、粘着剤層及び剥離フィルムを付加するのである。粘着剤層及び剥離フィルムを付加する方法としては、剥離フィルムの上に粘着剤層を設け、その上に光学フィルムを貼り合わせる方法、あるいは逆に光学フィルムの上に粘着剤層を設け、その上に剥離フィルムを貼り合わせる方法が通常取られる。

【0040】このようにして得られた粘着剤層を有する光学フィルムは使用時に適当に切断され、剥離フィルムを剥がし、相手基材であるガラスあるいは他の基材と貼り合わせ、液晶表示素子、防眩用あるいはサングラスとして用いられる。又、前記粘着剤層を有する光学フィルムは、更に反射板及び／又は半透明層を設けることにより、反射型あるいは半透過型の液晶表示板に使用される。この反射板としては通常アルミニウム、銀等の箔、板が使用される。又、半透明層としては反射型及び透過型の両方に使用可能となるべく反射率と透過率が選ばれ、適宜材料は選択される。

【0041】位相差フィルムには、特に制限されることなくポリビニルアルコール、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリアリレート、ポリイミド、ポリオレフィン、ポリスチレン、ポリサルホン、ポリエーテルサルホン、ポリビニリデンフルオライド／ポリメチルメタアクリレート、液晶ポリマー、トリアセチルセルロース系樹

10

脂、環状ポリオレフィン、エチレン－酢酸ビニル共重合体ケン化物、ポリ塩化ビニル等が採用されるが、主としてポリカーボネート、ポリビニルアルコール系樹脂フィルムが用いられる。ポリビニルアルコール系樹脂としては通常酢酸ビニルを重合したポリ酢酸ビニルをケン化して製造されるが、少量の不飽和カルボン酸（塩、エステル、アミド、ニトリル等を含む）、オレフィン類、ビニルエーテル類、不飽和スルホン酸塩等、酢酸ビニルと共に重合可能な成分を含有していても良い。又ポリビニルアルコールを酸の存在下でアルデヒド類と反応させた、例えばポリブチラール樹脂、ポリビニルホルマール樹脂等のいわゆるポリビニルアセタール樹脂及びポリビニルアルコール誘導体が挙げられる。平均重合度は500～10000、ケン化度は80～100モル%のもので、1.01～4倍程度に一軸延伸されたものであることが望ましい。

【0042】一方、偏光フィルムには平均重合度が1500～10000、ケン化度が85～100モル%の上記ポリビニルアルコール系樹脂を原反フィルムとして、ヨウ素－ヨウ化カリの水溶液あるいは二色性染料により染色された一軸延伸フィルム（2～10倍、好ましくは3～7倍程度の延伸倍率）が用いられる。

【0043】保護層としては従来から知られているセルロースアセテート系フィルム、アクリル系フィルム、ポリエステル系樹脂フィルム、ポリオレフィン系樹脂フィルム、ポリカーボネート系フィルム、ポリエーテルエーテルケトン系フィルム、ポリスルホン系フィルム等が挙げられるが、好適には三酢酸セルロースフィルム等のセルロースアセテート系フィルムが用いられる。更に、必要に応じて、上記樹脂フィルムにサリチル酸エステル系化合物、ベンゾフェノール系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、シアノアクリレート系化合物、ニッケル錯塩系化合物等の紫外線吸収剤を配合させることも可能である。

【0044】

【作用】本発明の粘着剤組成物は、ジビニルベンゼンとアクリル系モノマーを共重合してなるアクリル系樹脂に、硬化剤、好ましくは更に硬化助剤を配合させてるために、高温下又は高温高湿下でも凝集力及び接着力の経時変化が小さく、かつ、曲面接着力にも優れた効果を示し、又、光学フィルムとガラス等の基材との接着に用いた場合、粘着剤の発泡や剥離を起こさないといった耐久性に優れるばかりでなく、高温、高湿環境下で長時間放置してもその光学特性が低下しないといった効果も發揮する。かかる特性を利用して液晶表示体の用途に用いられ、特に車両用途、各種工業計器類、家庭用電化製品の表示等に有用である。

【0045】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。尚、実施例中「部」、「%」とあるのは特に

(7)

II

断りのない限り重量基準である。

実施例1

アクリル酸n-ブチル：アクリル酸=95:5（重量比）の配合物100部を、ジビニルベンゼン0.01部と共に、重合開始剤として過酸化ベンゾイルを0.1部添加してトルエン中で重合し、アクリル系共重合物溶液を得た。該共重合物溶液に、該共重合物溶液の固形分100部に対して、イソシアネート系化合物としてコロネットL（日本ポリウレタン社製）1.0部を添加し、充分混合して粘着剤組成物を得た。得られた粘着剤組成物について、接着力、凝集力及び曲面接着力を評価を行った。尚、接着力、凝集力及び曲面接着力の評価方法は下記に示す通りである。

【0046】（接着力）上記粘着剤組成物をトルエンに溶解した後、ポリエチレンテレフタレートフィルムに塗工し、100°Cで2分間乾燥し（乾燥後の塗布厚25μm）、これをJIS Z 0237に準じた手動ローラで3往復してSUS304（280番研磨品）（サイズ：幅25mm、長さ180mm）に圧着した。該サンプルをオートクレーブ処理（50°C、15分、5kg/cm²）し、60°Cで12時間熱処理し、20°C、65%RHの条件下で1時間放置した後、JIS B 7721に準じた装置により、JIS Z 0237に準じた90度引きはなし法で接着力（kg/25mm）を測定した。引き上げる速度は200mm/minであった。

【0047】（凝集力）上記と同様に粘着剤組成物を塗工したポリエチレンテレフタレートフィルム（サイズ：幅25mm、長さ150mm）をSUS304（サイズ：幅40mm、長さ80mm）にJIS Z 0237に準じた手動ローラで3往復して圧着した。該サンプルをオートクレーブ処理（50°C、15分、5kg/cm²）し、20°C、65%RHの条件下で1時間放置した後、端部に1kgの荷重をかけ、JIS Z 0237に準じて、70°Cで48時間後のずれの大きさ（mm）を測定し、下記の基準で評価した。

◎…0~0.5 (mm) 未満

○…0.5~5.0 (mm) 未満

△…5.0~10.0 (mm) 未満

×…10.0 (mm) 以上

【0048】（曲面接着力）30mmφの鉄製円筒の曲面に幅25mm、長さ66mmの上記同様の試験片を円筒の自重（200g）を利用して貼り付けて、オートクレーブ処理（50°C、15分、5kg/cm²）し、40°C、24時間放置して更に40°C、95%RHの条件下で24時間放置した後の剥がれの大きさ（mm）を測定し、下記の基準により評価した。

◎…0~0.5 (mm) 未満

○…0.5~5.0 (mm) 未満

△…5.0~10.0 (mm) 未満

12

×…10.0 (mm) 以上

【0049】実施例2

実施例1において、コロネットL（日本ポリウレタン社製）を1.3ビス（N,N'-ジグリシジルアミノメチル）シクロヘキサン0.1部に代えた以外は同様に行い、得られた粘着剤組成物について実施例1と同様に接着力、凝集力及び曲面接着力を評価した。

【0050】実施例3

実施例1において、更に硬化助剤としてN-メチルジエタノールアミンを0.1部添加した以外は同様に行い、得られた粘着剤組成物について実施例1と同様に接着力、凝集力及び曲面接着力を評価した。

【0051】実施例4

実施例1において、更に硬化助剤としてトリメチロールプロパンを1.0部添加した以外は同様に行い、得られた粘着剤組成物について実施例1と同様に接着力、凝集力及び曲面接着力を評価した。

【0052】実施例5

実施例1において、更に硬化助剤としてスーパーベッカミンJ-820-60（大日本インキ化学工業）を0.3部添加した以外は同様に行い、得られた粘着剤組成物について実施例1と同様に接着力、凝集力及び曲面接着力を評価した。

【0053】実施例6

実施例1において得られた粘着剤組成物を用いて、実施例1の評価方法の如くポリエチレンテレフタレートフィルムとSUS304を圧着した後、電子線照射（照射量5Mrad）を行い、その後実施例1と同様に接着力、凝集力及び曲面接着力を評価した。

【0054】実施例7

実施例3において得られた粘着剤組成物を用いて、実施例1の評価方法の如くポリエチレンテレフタレートフィルムとSUS304を圧着した後、電子線照射（照射5Mrad）を行い、その後実施例1と同様に接着力、凝集力及び曲面接着力を評価した。

【0055】実施例8

実施例1において、更にγ-グリシドキシプロピルトリエトキシシランを0.1部加えた以外は同様に行い、粘着剤組成物を得た。得られた粘着剤組成物を厚さ1.1mmのガラス板上にアクリケーターを用いて乾燥後の厚みが25μmとなるように塗布し、100°C 2分間乾燥して粘着性板を得、一方、膜厚30μmのポリビニアルコール偏光フィルム（平均重合度1700、平均ケン化度99モル%、4倍延伸）の両側を厚さ80μmの三酢酸セルロースフィルムで積層した偏光板（ポリビニアルコール偏光フィルムの延伸軸方向を45度傾けて150mm×200mmに切断）を作製し、この片面に上記粘着性板を積層し、ローラーで押圧してガラス積層偏光板を製造した。該偏光板の耐熱（90°C、500時間）、耐湿熱（60°C×90%RH、500時間）試験

(8)

13

を行い、外観変化及び光学特性変化を評価した。

【0056】尚、偏光板の光学特性については単体透過率 τ (%) 及び偏光度V (%) を測定した。ここで、本発明でいう偏光度は

$$[(H_{11}-H_1) / (H_{11}+H_1)]^{1/2} \times 100 (\%)$$

で示され、 H_{11} は2枚の偏光フィルムサンプルの重ね合わせ時において、偏光フィルムの配向方向が同一方向になるように重ね合わせた状態で分光光度計を用いて測定した透過率 (%) 、 H_1 は2枚のサンプルの重ね合わせ時において、偏光フィルムの配向方向が互いに直交する方向になるように重ね合わせた状態で測定した透過率 (%) である。

【0057】同様に位相差フィルム（平均重合度1700、平均ケン化度97モル%、1.1倍延伸のポリビニルアルコールフィルム、膜厚50 μm）についても、位相差フィルムの両側に厚さ80 μmの三酢酸セルロースフィルムを積層した位相差板（ポリビニルアルコールフィルムの延伸軸方向を45度傾けて150 mm × 200 mmに切断）を作製し、この片面に上記粘着性板を積層し、ローラーで押圧してガラス積層位相差板を製造した。該位相差板の耐熱（70°C、500時間）、耐湿熱（40°C × 95%RH、500時間）試験を行い、外観変化及び光学特性変化を評価した。

【0058】尚、位相差板の光学特性についてはレターデーション値（RD）を測定した。位相差フィルムにおけるレターデーション値（RD）とは、主延伸方向（MD方向）及びこれに垂直な方向（TD方向）における屈折率 $(n_{MD}-n_{TD})$ と位相差フィルムの厚さ（d）との積で定義され、バビネ型コンペンサー付の偏光顕微鏡（ニコンPOH-1型）を用い補償法にて測定した（光源は白色光）。

【0059】更に、三酢酸セルロースフィルム／偏光フィルム／三酢酸セルロースフィルム／粘着剤層／三酢酸セルロースフィルム／位相差フィルム／三酢酸セルロースフィルムからなる構成をもった橢円偏光板についても、耐熱（70°C、500時間）、耐湿熱（40°C × 95%RH、500時間）試験を行い、外観変化を評価した。

【0060】評価基準は以下の通りである。

（外観変化）目視により耐久試験後、粘着剤の発泡、剥離の発生を観察した。

変化無し ··· ○

発泡、剥離有り ··· ×

（光学特性変化）偏光板については、耐久試験前後の単体透過率 τ (%) 及び偏光度V (%) の差により評価した。絶対値で5%以下であることが望まれる。位相差板については、耐久試験前後のRD値の差により評価した。絶対値で30 nm以下であることが望まれる。

【0061】実施例9

実施例3において、更にγ-グリシドキシプロピルトリ

14

エトキシシランを0.1部加えた以外は同様に行い、粘着剤組成物を得た。得られた粘着剤組成物について、実施例8と同様に偏光板、位相差板、橢円偏光板を作製し、耐久試験後のそれぞれ外観変化及び光学特性変化を評価した。

【0062】実施例10

実施例4において、更にγ-グリシドキシプロピルトリエトキシシランを0.1部加えた以外は同様に行い、粘着剤組成物を得た。得られた粘着剤組成物について、実施例8と同様に偏光板、位相差板、橢円偏光板を作製し、耐久試験後のそれぞれ外観変化及び光学特性変化を評価した。

【0063】実施例11

実施例5において、更にγ-グリシドキシプロピルトリエトキシシランを0.1部加えた以外は同様に行い、粘着剤組成物を得た。得られた粘着剤組成物について、実施例8と同様に偏光板、位相差板、橢円偏光板を作製し、耐久試験後のそれぞれ外観変化及び光学特性変化を評価した。

【0064】実施例12

実施例6において、更にγ-グリシドキシプロピルトリエトキシシランを0.1部加えた以外は同様に行い、粘着剤組成物を得た。得られた粘着剤組成物について、実施例8と同様に偏光板、位相差板、橢円偏光板を作製し、耐久試験後のそれぞれ外観変化及び光学特性変化を評価した。

【0065】実施例13

実施例7において、更にγ-グリシドキシプロピルトリエトキシシランを0.1部加えた以外は同様に行い、粘着剤組成物を得た。得られた粘着剤組成物について、実施例8と同様に偏光板、位相差板、橢円偏光板を作製し、耐久試験後のそれぞれ外観変化及び光学特性変化を評価した。

【0066】比較例1

実施例1において、ジビニルベンゼンを添加しなかった以外は同様に行い、得られた粘着剤組成物について実施例1と同様に接着力、凝集力及び曲面接着力を評価した。

【0067】比較例2

実施例1において、コロネットL（日本ポリウレタン社製）を添加しなかった以外は同様に行い、得られた粘着剤組成物について実施例1と同様に接着力、凝集力及び曲面接着力を評価した。

【0068】比較例3

実施例8において、ジビニルベンゼンを添加しなかった以外は同様に行い、得られた粘着剤組成物について実施例8と同様に偏光板、位相差板、橢円偏光板を作製し、耐久試験後のそれぞれ外観変化及び光学特性変化を評価した。

【0069】比較例4

50

(9)

15

実施例8において、コロネートL（日本ポリウレタン社製）を添加しなかった以外は同様に行い、得られた粘着剤組成物について実施例8と同様に偏光板、位相差板、楕円偏光板を作製し、耐久試験後のそれぞれ外観変化及び光学特性変化を評価した。

【0070】比較例5

実施例1において、ジビニルベンゼンを添加しないで得られるアクリル系共重合物溶液に、該共重合物溶液の固形分100部に対して、コロネートL（日本ポリウレタン社製）1.0部及びヒューグリシドキシプロピルトリメトキシシラン1.0部を添加し、充分混合して粘着剤組成物を得、得られた粘着剤組成物について実施例1と同様に接着力、凝集力及び曲面接着力を評価した。又、該粘着剤組成物を用いて実施例8と同様にして得られる偏光板、位相差板、楕円偏光板についても上記方法により外観変化及び光学特性変化を評価した。

【0071】比較例6

実施例1において、ジビニルベンゼンを添加しないで得られるアクリル系共重合物溶液に、該共重合物溶液の固形分100部に対してトリメトキシシランプロピルインシアネット1.0部を添加して粘着剤組成物を得、得られた粘着剤組成物について実施例1と同様に接着力、凝集力及び曲面接着力を評価した。又、該粘着剤組成物を*

(外観変化)

	偏光板		位相差板		楕円偏光板	
	耐熱 試験後	耐湿熱 試験後	耐熱 試験後	耐湿熱 試験後	耐熱 試験後	耐湿熱 試験後
	○	○	○	○	○	○
実施例 8	○	○	○	○	○	○
〃 9	○	○	○	○	○	○
〃 10	○	○	○	○	○	○
〃 11	○	○	○	○	○	○
〃 12	○	○	○	○	○	○
〃 13	○	○	○	○	○	○
比較例 3	×	×	×	×	×	×
〃 4	×	×	×	×	×	×
〃 5	×	×	×	×	×	×
〃 6	×	×	×	×	×	×

【0074】

(光学特性)

	耐熱 試験前	耐熱 試験後		耐湿熱 試験前		耐湿熱 試験後	
		τ	V	τ	V	τ	V
実施例 8 偏光板	τ 40.0	V 99.9	τ 40.5	V 99.9	τ 40.0	V 99.7	τ 41.0
位相差板 RD	406		411		406		400
〃 9 偏光板	τ 40.4	V 99.9	τ 40.7	V 99.9	τ 40.4	V 99.8	τ 40.9
位相差板 RD	403		409		403		397
〃 10 偏光板	τ 39.8	V 99.9	τ 40.4	V 99.9	τ 39.8	V 99.8	τ 40.6
位相差板 RD	405		413		405		395

* 用いて実施例8と同様にして得られる偏光板、位相差板、楕円偏光板についても上記方法により外観変化及び光学特性変化を評価した。実施例、比較例のそれぞれの評価結果は表1～4にまとめて示す。

【0072】

【表1】

	粘着物性		
	接着力 (kg/25mm)	凝集力	曲面接着力
実施例 1	1. 3	○	◎
〃 2	1. 1	○	◎
〃 3	1. 1	○	○
〃 4	1. 2	○	○
〃 5	1. 2	○	○
〃 6	1. 1	○	○
〃 7	1. 0	○	○
比較例 1	1. 3	×	×
〃 2	1. 5	×	×
〃 5	1. 2	△	△
〃 6	1. 0	×	×

【0073】

【表2】

【表3】

【表4】

(10)

		17				18	
〃 1 1	偏光板	τ	40.2	40.6	40.2	41.0	
		V	99.9	99.9	99.9	99.8	
〃 1 2	偏光板	τ	40.4	40.7	40.4	40.9	
		V	99.9	99.9	99.9	99.8	
〃 1 3	偏光板	τ	40.1	40.6	40.1	40.8	
		V	99.9	99.9	99.9	99.8	
位相差板 RD		RD	40.4	41.0	40.4	39.9	

注) τ : 単体透過率 (%)

10

V : 偏光度 (%)

RD: レターデーション値 (nm)

【0075】

* * 【表4】

(光学特性)

比較例 3	偏光板	τ	耐熱		耐湿熱		測定不能
			試験前	試験後	試験前	試験後	
〃 4	偏光板	τ	—	〃	—	〃	
		V	—	〃	—	〃	
〃 5	位相差板 RD	RD	—	〃	—	〃	
		τ	—	〃	—	〃	
〃 6	偏光板	τ	—	〃	—	〃	
		V	—	〃	—	〃	
位相差板 RD		RD	—	〃	—	〃	

注) τ : 単体透過率 (%)

V : 偏光度 (%)

RD: レターデーション値 (nm)

尚、比較例3～6については、耐久試験後には発泡、剥離を起こすため光学特性を測定することができなかつたので、試験前の測定値は敢えて記さなかった。

【0076】

【発明の効果】本発明の粘着剤組成物は、高温下又は高温高湿下でも凝集力及び接着力の経時変化が小さく、か

つ、曲面接着力にも優れた効果を示し、又、各種光学フィルムとガラス等の各種基材との接着においては、粘着剤の発泡や剥離を起こさないといった耐久性に優れるばかりでなく、高温、高湿環境下で長時間放置してもその光学特性が低下しないといった効果も奏する。